

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/02502 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 157/04, B05D 7/26

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06107

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juni 2000 (30.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 30 664.8 2. Juli 1999 (02.07.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BREMSER, Wolfgang [DE/DE]; Am Brook 10, 48165 Münster (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: VARNISH AND ITS USE FOR PRODUCING VARNISH COATINGS AND COLOR-AND/OR EFFECT-PRODUCING MULTI-LAYER COATINGS

(54) Bezeichnung: KLARLACK UND SEINE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON KLARLACKIERUNGEN UND FARB- UND/ODER EFFEKTGEBENDEN MEHRSCICHTLACKIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of a copolymer (A) in a varnish that is used to produce varnish coatings and color-and/or effect-producing multi-layer coatings. Said copolymer (A) is obtained by radically polymerizing in an aqueous medium a) at least one olefinically unsaturated monomer and b) at least one olefinically unsaturated monomer of the general formula (I) $R^1R^2C=CR^3R^4$ that is different from the olefinically unsaturated monomer (a), wherein the residues R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are independently hydrogen atoms or substituted or unsubstituted alkyl, cycloalkyl, alkylcycloalkyl, cycloalkylalkyl, aryl, alkylaryl, cycloalkylaryl, arylalkyl or arylcycloalkyl groups, with the proviso that at least two of the variables R^1 , R^2 , R^3 and R^4 represent substituted or unsubstituted aryl, arylalkyl or arylcycloalkyl groups, especially substituted or unsubstituted aryl groups.

(57) Zusammenfassung: Verwendung eines Copolymerisats (A), herstellbar durch radikalische Polymerisation von a) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer und, b) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (a) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer der allgemeinen Formel (I) $R^1R^2C=CR^3R^4$, worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Massgabe, dass mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen; in einem wässrigen Medium, in einem Klarlack, der der Herstellung von Klarlackierungen KL und farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen ML dient.

WO 01/02502 A1

Klarlack und seine Verwendung zur Herstellung von Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Klarlack, insbesondere einen wäßrigen Klarlack. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des neuen Klarlacks. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des neuen Klarlacks zur Herstellung von Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, insbesondere für Kraftfahrzeuge. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung neue Klarlackierungen und Mehrschichtlackierungen sowie die hiermit beschichteten grundierten oder ungrundierten Substrate, insbesondere Kraftfahrzeugkarosserien.

Klarlacke zur Herstellung von Klarlackierungen sind übliche und bekannt. Hierbei handelt es sich um Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke, Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke oder UV-härtbare Klarlacke.

Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke sind aus den Patentschriften DE-A-42 04 518, US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071, EP-A-0 594 142, EP-A-0 604 992, WO 94/22969, EP-A-0 596 460 oder WO 92/22615 bekannt.

Einkomponenten(1K)-Klarlacke enthalten bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Vernetzungsmittel wie blockierte Polyisocyanate, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine und/oder Aminoplastharze. In einer weiteren Variante enthalten sie als Bindemittel Polymere mit seitenständigen Carbamat- und/oder Allophanatgruppen und carbamat- und/oder allophanatmodifizierte Aminoplastharze als Vernetzungsmittel (vgl. US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-

A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071 oder EP-A-0 594 142).

Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke enthalten als
5 wesentliche Bestandteile bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Polyisocyanate als Vernetzungsmittel, welche bis zu ihrer Verwendung getrennt gelagert werden.

Pulverklarlacke sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-A-42 22 194
10 oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, „Pulverlacke“, 1990, bekannt.

Pulverklarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen epoxidgruppenhaltige Bindemittel und Polycarbonsäuren als Vernetzungsmittel.
15

Pulverslurry-Klarlacke sind beispielsweise aus der US-Patentschrift US-A-4,268,542 und den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 18 392.4 und DE-A-196 13 547 bekannt oder werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A-198 14 471.7 beschrieben.

20 Pulverslurry-Klarlacke enthalten bekanntermaßen Pulverklarlacke in einem wäßrigen Medium dispergiert.

UV-härtbare Klarlacke gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 540
25 884, EP-A- 0 568 967 oder US-A-4,675,234 hervor.

Überwiegend enthalten diese Klarlacke als Bindemittel Acrylatcopolymerisate.

Die bekannten Klarlacke können nach dem bei der Automobilserienlackierung bevorzugt angewandten Naß-in-naß-Verfahren bearbeitet werden, d. h., daß Basislacke auf ein grundiertes oder ungrundierte Substrat appliziert werden, wodurch eine Basislackschicht resultiert, welche indes nicht ausgehärtet, sondern nur
5 vorgetrocknet und mit der Klarlackschicht überschichtet wird, wonach die beiden Schichten gemeinsam gehärtet werden.

Klarlacke, insbesondere wäßrige Klarlacke, weisen zahlreiche Vorteile auf, die sie für eine wirtschaftliche Verwertung attraktiv machen.

10

Die Herstellung der Acrylatcopolymerisate selbst kann nach allgemein gut bekannten Polymerisationsverfahren in Masse, Lösung oder Emulsion erfolgen. Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Acrylatcopolymerisaten, insbesondere Polyacrylatharzen, sind allgemein bekannt und vielfach beschrieben (vgl. z.B.:
15 Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seite 24 bis 255 (1961)).

Weitere Beispiele geeigneter Copolymerisationsverfahren für die Herstellung von Acrylatcopolymerisaten werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197
20 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-0 554 783, EP-B-0 650 979 WO 95/27742, DE-A-38 41 540 oder WO 82/02387 beschrieben.

Als Reaktoren für die Copolymerisationsverfahren kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder
25 Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE-B-1 071 241 oder EP-A-0 498 583 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

Die für die Herstellung der Acrylatcopolymerisate angewandte radikalische Polymerisation ist indes häufig sehr exotherm und schwer zu regeln. Für die Reaktionsführung bedeutet dies, daß hohe Konzentrationen an Monomeren und/oder die sogenannte batch-Fahrweise, bei der die gesamte Menge der Monomeren in einem wäßrigen Medium vorgelegt, emulgiert und anschließend auspolymerisiert wird, vermieden werden müssen. Auch die gezielte Einstellung definierter Molekulargewichte, Molekulargewichtsverteilungen und anderer Eigenschaften bereitet häufig Schwierigkeiten. Die gezielte Einstellung eines bestimmten Eigenschaftsprofils der Acrylatcopolymerisate ist aber für ihre Verwendung als Bindemittel in Klarlacken, insbesondere wäßrigen Klarlacken, von großer Bedeutung, da hierdurch das anwendungstechnische Eigenschaftsprofil der Klarlacke direkt beeinflußt werden kann.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die radikalische Copolymerisation olefinisch ungesättigter Monomere gezielt zu regeln.

So beschreibt die internationale Patentanmeldung WO 98/01478 ein Verfahren, bei dem die Copolymerisation in Gegenwart eines radikalischen Starters und einer Thiocarbonylthio-Verbindung als Kettenübertragungsmittel durchgeführt wird.

20

Die internationale Patentanmeldung WO 92/13903 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten mit einem niedrigen Molekulargewicht durch Radikalkettenpolymerisation in Gegenwart eines Gruppenübertragungsmittels, das eine Kohlenstoff-Schwefel-Doppelbindung aufweist. Diese Verbindungen wirken nicht nur als Kettenübertragungsmittel, sondern auch als Wachstumsregler, so daß nur Copolymerisate mit niedrigem Molekulargewicht resultieren.

25

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 96/15157 geht ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten mit vergleichsweise enger

Molekulargewichtsverteilung hervor, bei dem ein Monomer mit einem Vinyl-terminierten Makromonomeren in Anwesenheit eines radikalischen Initiators umgesetzt wird.

- 5 Außerdem geht aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/37104 die Herstellung von Acrylatcopolymerisaten mit definierten Molekulargewichten durch radikalische Polymerisation in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels mit einer C-C-Doppelbindung und mit Resten, die diese Doppelbindung bezüglich der radikalischen Anlagerung von Monomeren aktivieren, hervor.

10

- Trotz bedeutsamer Fortschritte auf diesem Gebiet fehlt es noch immer an einem universell einsetzbaren Verfahren zur kontrollierten radikalischen Polymerisation, das in einfacher Weise chemisch strukturierte Polymerisate, insbesondere Acrylatcopolymerisate, liefert und mit dessen Hilfe das Eigenschaftsprofil der
- 15 Polymerisate im Hinblick auf ihre Anwendung in Klarlacken, insbesondere wäßrigen Klarlacken, die der Herstellung Klarlackierungen und von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen dienen, gezielt eingestellt werden kann.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Klarlacke, insbesondere wäßrige
- 20 Klarlacke, bereitzustellen, die sich hervorragend für die Herstellung von Klarlackierungen, insbesondere im Rahmen farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen, und als vorteilhafte Alternative zu den herkömmlichen Klarlacken eignen. Außerdem ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung neue Verfahren zur Herstellung der Klarlacke vorzuschlagen, die es gestatten, deren
- 25 Eigenschaftsprofil in einfacher Weise zu variieren und den Eigenschaftsprofilen der übrigen Schichten der Mehrschichtlackierungen genau anzupassen. Dies soll in einfacher Weise dadurch bewerkstelligt werden, daß das Eigenschaftsprofil der Klarlacke insbesondere durch die Verwendung chemisch strukturierter Polymerisate, die durch kontrollierte radikalische Polymerisation erhältlich sind, gezielt eingestellt

- wird. Die mit Hilfe dieser neuen Klarlacke resultierenden neuen Klarlackierungen und neuen farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen sollen zumindest das gute Eigenschaftsprofil der bekannten Klarlackierungen und Mehrschichtlackierungen aufweisen, vorzugsweise sollen sie es übertreffen.
- 5 Insbesondere sollen sie eine hervorragende optische Qualität, Zwischenschichthaftung und Schweißwasserbeständigkeit aufweisen und keine Rißbildung der Basislackierungen (mudcracking), Verlaufsstörungen oder Oberflächenstrukturen zeigen.
- 10 Demgemäß wurde die neue Verwendung eines Copolymerisats (A) in einem Klarlack, insbesondere wäßrigen Klarlack, der der Herstellung von Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen dient, gefunden, wobei das Copolymerisat (A) durch radikalische Polymerisation von
- 15 a) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer und
- b) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (a) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer der allgemeinen Formel I



- worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-,
- 25 Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

in einem wäßrigen Medium herstellbar ist.

Im folgenden wird die neue Verwendung des Copolymerisats (A) als
5 „erfindungsgemäße Verwendung“ bezeichnet.

Außerdem wurde der neue Klarlack, insbesondere wäßrige Klarlack, gefunden,
enthaltend

- 10 A) als Bindemittel oder eines der Bindemittel mindestens ein Copolymerisat, das
durch radikalische Polymerisation von
- a) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer und
- 15 b) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (a)
verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer der allgemeinen
Formel I



20

25

worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für
Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-,
Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-,
Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der
Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für
substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder
Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte
Arylreste, stehen;

in einem wäßrigen Medium herstellbar ist;

und

5

B) mindestens einem Vernetzungsmittel.

Im folgenden wird der neue Klarlack als „erfindungsgemäßer Klarlack“ bezeichnet.

10 Außerdem wurde das neue Verfahren für die Herstellung einer farb-und/oder
effektgebenden Mehrschichtlackierung ML auf einem grundierten oder ungrundierten
Substrat durch

(I) Herstellen einer Basislacksschicht durch Applikation eines Basislacks auf das
15 Substrat,

(II) Trocknen der Basislacksschicht,

(III) Herstellen einer Klarlacksschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die
20 Basislacksschicht und

(IV) gemeinsame Härtung der Basislacksschicht und der Klarlacksschicht, wodurch
die Basislackierung BL und die Klarlackierung KL resultieren,

25 oder

(I) Herstellen einer Füllerlacksschicht durch Applikation eines Füllers auf das
Substrat,

- (II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerschicht FL resultiert,
- (III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Basislacks auf die Füllerschicht FL,
- 5 (IV) Trocknen der Basislackschicht,
- (V) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- 10 (VI) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackschicht BL und die Klarlackierung KL resultieren,

gefunden, bei dem als Klarlack der erfindungsgemäße Klarlack verwendet wird.

15

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung ML auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat als „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

- 20 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend, daß die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verwendung, des erfindungsgemäßen Klarlacks, insbesondere des erfindungsgemäßen wäßrigen Klarlacks, und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte. Insbesondere überraschte, daß die erfindungsgemäßen Klarlackierungen KL und
- 25 Mehrschichtlackierungen ML selbst bei vergleichsweise niedrigen Einbrenntemperaturen hervorragende Eigenschaften aufweisen. Insbesondere sind sie von hervorragender optischer Qualität, weisen eine gute Zwischenschichthftung und Schweißwasserbeständigkeit auf und zeigen keine Rißbildung in der Basislackierung (mud cracking), Verlaufsstörungen oder Oberflächenstrukturen mehr.

Erfindungsgemäß wird mindestens ein Copolymerisat (A) als Bindemittel (A) oder eines der Bindemittel (A) in dem erfindungsgemäßen Klarlack verwendet.

- 5 Erfindungsgemäß wird das Copolymerisat (A) durch radikalische Polymerisation mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomeren (a) und mindestens eines olefinisch ungesättigten Monomeren (b), welches von dem Monomeren (a) verschieden ist, hergestellt.
- 10 Beispiele geeigneter Monomere (a) sind
- a1) im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)Acrylsäureester wie (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)Acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 550 oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)Acrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat enthalten. Im Rahmen der vorliegenden

Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Copolymerisate (A) führen.

- 5 a2) Monomere, welche mindestens eine Hydroxylgruppe, Aminogruppe, Alkoxymethylaminogruppe oder Iminogruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure
- 10 verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-
- 15 Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-
- 20 dimethanol- oder Methylpropanediolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di-
- 25 oder -triallylether (hinsichtlich dieser höherfunktionellen Monomeren (a2) gilt das für die höherfunktionellen Monomeren (a1) Gesagte sinngemäß); N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminoethylacrylat oder N,N-Di(methoxymethyl)aminoethylacrylat und -methacrylat oder N,N-

Di(butoxymethyl)aminopropylacrylat und -methacrylat; Monomere dieser Art werden bevorzugt für die Herstellung von selbst vernetzenden Bestandteilen (A) verwendet.

- 5 a3) Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure; olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren
- 10 Teilester; oder Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester.
- 15 a4) Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, sein und können sowohl
- 20 verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentri-mer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester (a4) können aber auch auf
- 25 an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, insbesondere aber Versatic®-Säuren, eingesetzt.

- a5) Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, umgesetzt wird.
- a6) Cyclische und/oder acyclische Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien.
- a7) (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl-, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl-, N,N-Cyclohexyl-methyl- und/oder N-Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-(meth)acrylsäureamid. Monomere der letztgenannten Art werden vor allem für die Herstellung von selbstvernetzenden Bindemitteln (A) verwendet.
- a8) Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure.
- a9) Vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, und/oder Vinyltoluol; Vinylbenzoesäure (alle Isomere), N,N-Diethylaminostyrol (alle Isomere), alpha-

Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere), N,N-Diethylamino-alpha-methylstyrol (alle Isomere) und/oder p-Vinylbenzolsulfonsäure.

- 5 a10) Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.
- a11) Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylidendi-halogenide wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid oder Vinylidendifluorid; N-Vinylamide wie Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylcaprolactam, 1-Vinylimidazol oder N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; und/oder Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure.
- 10
- 15 a12) Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester wie Allylmethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylether oder Allylacetat, -propionat oder -butyrat.

- a13) Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen; insbesondere Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind.

und/oder

15

- a14) Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)Acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder -cycloalkylestern der (Meth)Acrylsäure (vgl. Monomere a2).

20

Jedes der vorstehend genannten Monomeren (a1) bis (a14) kann für sich alleine mit dem Monomeren (b) polymerisiert werden. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, mindestens zwei Monomere (a) zu verwenden, weil hierdurch das Eigenschaftsprofil der resultierenden Copolymerisate (A) in besonders vorteilhafter Weise sehr breit variiert und dem jeweiligen Verwendungszweck des Klarlacks ganz gezielt angepaßt werden kann. Insbesondere können in dieser Weise in die Copolymerisate (A) funktionelle Gruppen eingebaut werden, durch die die Copolymerisate (A) hydrophil werden, so daß sie in wäßrigen Medien dispergiert oder gelöst werden können.

25

Außerdem können funktionelle Gruppen (afg) eingebaut werden, die mit den nachstehend beschriebenen komplementären funktionellen Gruppen (cfg) der gegebenenfalls verwendeten Vernetzungsmittel (B) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können. Außerdem können funktionelle Gruppen
5 angebaut werden, die dem Copolymerisat (A) selbstvernetzende Eigenschaften verleihen wie N-Methylol- oder N-Alkoxymethylgruppen.

Erfindungsgemäß resultieren ganz besondere Vorteile, wenn als Monomere (a) die Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a3) verwendet werden.

10

Erfindungsgemäß werden als Monomere (b) Verbindungen der allgemeinen Formel I verwendet.

In der allgemeinen Formel I stehen die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig
15 voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste,
20 stehen.

Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl.

25 Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylencyclohexan, Ethylencyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan.

Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, vorzugsweise
5 Phenyl Naphthyl und insbesondere Phenyl.

Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl oder Ethylen- oder Propan-1,3-diylbenzol.

10 Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3-, oder 4-Phenylcyclohex-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl.

15 Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl.

Die vorstehend beschriebenen Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können substituiert sein. Hierzu können elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste verwendet werden.

20

Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Chlor und Fluor, Nitrilgruppen, Nitrogruppen, partiell oder vollständig halogenierte, insbesondere chlorierte und/oder fluorierte, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und
25 Arylcycloalkylreste, inclusive der vorstehend beispielhaft genannten, insbesondere tert.-Butyl; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste, insbesondere Phenoxy, Naphthoxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butyloxy oder Cyclohexyloxy; Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioester, insbesondere Phenylthio, Naphthylthio, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio oder Cyclohexylthio; Hydroxylgruppen;

und/oder primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen, insbesondere Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, N-Propylamino, N-Phenylamino, N-Cyclohexylamino, N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Diphenylamino, N,N-Dicyclohexylamino, N-Cyclohexyl-N-methylamino oder
5 N-Ethyl-N-methylamino.

Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendete Monomere (b) sind Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, cis- oder trans- Stilben, Vinyliden-bis(4-N,N-dimethylaminobenzol), Vinyliden-bis(4-aminobenzol) oder Vinyliden-bis(4-
10 nitrobenzol).

Erfindungsgemäß können die Monomeren (b) einzeln oder als Gemisch aus mindestens zwei Monomeren (b) verwendet werden.

15 Hinsichtlich der Reaktionsführung und der Eigenschaften der resultierenden Copolymerisate (A), insbesondere der Acrylatcopolymerisate (A), ist Diphenylethylen von ganz besonderem Vorteil und wird deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

20 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Monomere (a) und (b) werden in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators miteinander zu dem Copolymerisat (A) umgesetzt. Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.- Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-
25 Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumspoxodisulfat; Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid.

Vorzugsweise werden vergleichsweise große Mengen an radikalischem Initiator zugegeben, wobei der Anteil des Initiators am Reaktionsgemisch, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (a) und des Initiators, besonders bevorzugt 0,5
5 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere 2 bis 15 Gew.-% beträgt.

Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Initiator zu den Monomeren (b) 4 : 1 bis 1 : 4, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 1 : 3 und insbesondere 2 : 1 bis 1 : 2.
10 Weitere Vorteile resultieren wenn der Initiator innerhalb der angegebenen Grenzen im Überschuß eingesetzt wird.

Vorzugsweise wird die radikalische Copolymerisation in den eingangs genannten Vorrichtungen, insbesondere Rührkesseln oder Taylorreaktoren, durchgeführt, wobei
15 die Taylorreaktoren so ausgelegt werden, daß auf der gesamten Reaktorlänge die Bedingungen der Taylorströmung erfüllt sind, selbst wenn sich die kinematische Viskosität des Reaktionsmediums aufgrund der Copolymerisation stark ändert, insbesondere ansteigt.

20 Erfindungsgemäß wird die Copolymerisation in einem wäßrigen Medium durchgeführt.

Das wäßrige Medium enthält im wesentlichen Wasser. Hierbei kann das wäßrige Medium in untergeordneten Mengen die nachstehend im Detail beschriebenen
25 Vernetzungsmittel (B), Reaktivverdünner (F), Lackadditive (G) und/oder organischen Lösemittel (H) und/oder sonstige gelöste feste, flüssige oder gasförmige organische und/oder anorganische, nieder- und/oder hochmolekulare Stoffe, insbesondere oberflächenaktive Substanzen, enthalten, sofern diese nicht die Copolymerisation in negativer Weise beeinflussen oder gar hemmen. Im Rahmen der vorliegenden

Erfindung ist unter dem Begriff „untergeordnete Menge“ eine Menge zu verstehen, welche den wäßrigen Charakter des wäßrigen Mediums nicht aufhebt.

Bei dem wäßrigen Medium kann es sich aber auch um reines Wasser handeln.

5

Vorzugsweise wird die Copolymerisation in der Gegenwart mindestens einer Base durchgeführt. Besonders bevorzugt sind niedermolekulare Basen wie Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Diethanolamin, Triethanolamin, Mono-, Di- und Triethylamin, und/oder Dimethylethanolamin, insbesondere Ammoniak und/oder Di- und/oder Triethanolamin.

10

Die Copolymerisation wird vorteilhafterweise bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur und unterhalb der niedrigsten Zersetzungstemperatur der jeweils verwendeten Monomeren durchgeführt, wobei bevorzugt ein Temperaturbereich von 15 10 bis 150°C, ganz besonders bevorzugt 70 bis 120 °C und insbesondere 80 bis 110 °C gewählt wird.

Bei Verwendung besonders leicht flüchtiger Monomeren (a) und/oder (b) kann die Copolymerisation auch unter Druck, vorzugsweise unter 1,5 bis 3.000 bar, bevorzugt 20 5 bis 1.500 und insbesondere 10 bis 1.000 bar durchgeführt werden.

Hinsichtlich der Molekulargewichtsverteilungen ist der Bestandteil (A) keinerlei Beschränkungen unterworfen. Vorteilhafterweise wird aber die Copolymerisation so geführt, daß eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n gemessen mit 25 Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard von ≤ 4 , vorzugsweise besonders bevorzugt ≤ 2 und insbesondere $\leq 1,5$ sowie in einzelnen Fällen auch $\leq 1,3$ resultiert. Die Molekulargewichte der Bestandteile (A) sind durch die Wahl des Verhältnisses von Monomer (a) zu Monomer (b) zu radikalischem Initiator in weiten Grenzen steuerbar. Dabei bestimmt insbesondere der Gehalt an

Monomer (b) das Molekulargewicht, und zwar derart, daß je größer der Anteil an Monomer (b) ist, desto geringer ist das erhaltene Molekulargewicht.

Der durch die Copolymerisation resultierende Bestandteil (A) fällt als Gemisch mit dem wäßrigen Medium in der Regel in der Form einer Dispersion an. Er kann in dieser Form direkt weiterverarbeitet werden oder aber als Makroinitiator für die weitere Umsetzung mit mindestens einem weiteren Monomeren (a) in einer zweiten Stufe (ii) verwendet werden. Der in der ersten Stufe (i) resultierende Bestandteil (A) kann indes auch als Feststoff isoliert und dann weiter umgesetzt werden.

Die weitere Umsetzung gemäß der Stufe (ii) wird vorzugsweise unter den üblichen Bedingungen für eine radikalische Polymerisation durchgeführt, wobei geeignete Lösemittel (H) und/oder Reaktivverdünner (F) anwesend sein können. Dabei können die Stufen (i) von (ii) im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl räumlich als auch zeitlich getrennt voneinander durchgeführt werden. Darüber hinaus können aber die Stufen (i) um (ii) auch in einem Reaktor nacheinander durchgeführt werden. Hierzu wird zunächst das Monomer (b) mit mindestens einem Monomeren (a) vollständig oder teilweise in Abhängigkeit von der gewünschten Anwendung und den gewünschten Eigenschaften umgesetzt, wonach mindestens ein weiteres Monomer (a) hinzugegeben und radikalisch polymerisiert wird. In einer weiteren Ausführungsform werden von Anfang an mindestens zwei Monomere (a) eingesetzt, wobei das Monomer (b) zunächst mit einem der mindestens zwei Monomeren (a) reagiert und anschließend das resultierende Umsetzungsprodukt (A) oberhalb eines bestimmten Molekulargewichts auch mit dem weiteren Monomeren (a) reagiert.

Je nach Reaktionsführung ist es dabei erfindungsgemäß möglich, an den Endgruppen funktionalisierte Polymere, Block- oder Multiblock- sowie Gradienten(co)polymere, sternförmige Polymere, Pfropfcopolymere und verzweigte (Co)Polymere als Bestandteile (A) herzustellen.

Das Copolymerisat (A) kann mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, funktionelle Gruppen (afg) enthalten, welche mit komplementären funktionellen Gruppen (bfg) der nachstehend beschriebenen Vernetzungsmittel (B) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können. Die funktionellen Gruppen (afg) können dabei über die Monomeren (a) in den Bestandteil (A) eingebracht oder nach dessen Synthese durch polymeranaloge Reaktionen eingeführt werden.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (afg) und (bfg), welche Vernetzungsreaktionen eingehen, sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R^5 für substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste; die Variablen R^6 und R^7 stehen für gleiche oder verschiedene Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl- oder Cycloalkylalkylreste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft. Beispiele geeigneter Reste dieser Art sind die vorstehend bei den Resten R^1 , R^2 , R^3 und R^4 aufgeführten.

20

Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen (afg) und (bfg) im

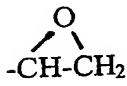
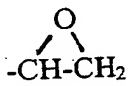
25

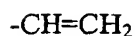
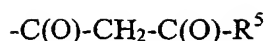
<u>Bestandteil (A)</u>	<u>und</u>	<u>Vernetzungsmittel (B)</u>
	oder	
<u>Vernetzungsmittel (B)</u>	<u>und</u>	<u>Bestandteil (A)</u>

-SH

-C(O)-OH

23

	-NH ₂	-C(O)-O-C(O)-
	-OH	-NCO
5	-O-(CO)-NH-(CO)-NH ₂	-NH-C(O)-OR ⁵
	-O-(CO)-NH ₂	-CH ₂ -OH
		-CH ₂ -O-CH ₃
10		-NH-C(O)-CH(-C(O)OR ⁵) ₂
		-NH-C(O)-CH(-C(O)OR ⁵)(-C(O)-R ⁵)
15		-NH-C(O)-NR ⁶ R ⁷
		= Si(OR ⁵) ₂
20		
	-C(O)-OH	
25		
	-O-C(O)-CR ⁵ =CH ₂	-OH
	-O-CR=CH ₂	-NH ₂

5

Die Auswahl der jeweiligen komplementären Gruppen (afg) und (bfg) richtet sich zum einen danach, daß sie bei der Lagerung keine unerwünschten Reaktionen eingehen und/oder die gegebenenfalls erfolgende Härtung mit aktinischer Strahlung
10 nicht stören oder inhibieren dürfen, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die thermische Härtung erfolgen soll.

Hierbei ist es, insbesondere im Hinblick auf thermisch sensible Substrate wie Kunststoffe, erfindungsgemäß von Vorteil, einen Temperaturbereich zu wählen,
15 welcher 100°C, insbesondere 80 °C nicht überschreitet. Im Hinblick auf diese Rahmenbedingungen haben sich Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen oder Carboxylgruppen und Epoxygruppen als komplementäre funktionelle Gruppen als vorteilhaft erwiesen, weswegen sie in den erfindungsgemäßen Klarlacken, welche als Zwei- oder Mehrkomponentensysteme vorliegen, erfindungsgemäß bevorzugt
20 angewandt werden. Besondere Vorteile resultieren, wenn die Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen (afg) und die Isocyanatgruppen als funktionelle Gruppen (bfg) verwendet werden.

Können höhere Vernetzungstemperaturen, beispielsweise von 100 bis 160°C,
25 angewandt werden, was erfindungsgemäß bevorzugt ist, kommen als Klarlacke auch Einkomponentensysteme in Betracht, worin die funktionellen Gruppen (afg) vorzugsweise Thio-, Amino-, Hydroxyl-, Carbamat-, Allophanat-, Carboxy-, und/oder (Meth)acrylatgruppen, insbesondere aber Hydroxylgruppen und die funktionellen Gruppen (bfg) vorzugsweise Anhydrid-, Carboxy-, Epoxy-, blockierte

Isocyanat-, Urethan-, Methylol-, Methylolether-, Siloxan-, Amino-, Hydroxy- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen sind.

Der Anteil des erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisats (A) an dem
5 erfindungsgemäßen Klarlack kann sehr breit variieren. Vorteilhafterweise liegt der Anteil bei 1 bis 90, bevorzugt 2 bis 80, besonders bevorzugt 3 bis 75 und insbesondere 4 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des erfindungsgemäßen Klarlacks.

10 Der erfindungsgemäße Klarlack kann des weiteren mindestens ein übliches und bekanntes Bindemittel (A) mit mindestens einer funktionellen Gruppe (afg) enthalten. Beispiele geeigneter üblicher und bekannter Bindemittel (A) sind lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, Polyester, Alkyde, Aminoplastharze,
15 Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe, die die besagten funktionellen Gruppen (afg) enthalten. Sofern verwendet, sind sie in dem erfindungsgemäßen Klarlack vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 40, besonders bevorzugt 3
20 bis 30 und insbesondere 4 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des erfindungsgemäßen Klarlacks, enthalten.

Der Klarlack enthält des weiteren mindestens ein Vernetzungsmittel (B), welches mindestens zwei, insbesondere drei, der vorstehend im Detail beschriebenen
25 komplementären funktionellen Gruppen (bfg) enthält.

Handelt es sich bei dem Klarlack um ein Zwei- oder Mehrkomponentensystem, werden Polyisocyanate und/oder Polyepoxide, insbesondere aber Polyisocyanate, als Vernetzungsmittel (B) verwendet.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate (B) sind organische Polyisocyanate, insbesondere sogenannte Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5.000 und insbesondere 100 bis 2.000 mPas (bei 23°C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel (H), bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel für die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die Polyisocyanate (B) in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

Beispiele für geeignete Polyisocyanate (B) sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate (B) sind Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat,

Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (BIC), Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-
5 heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

Beispiele für geeignete Polyepoxide (B) sind alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, beispielsweise auf Basis
10 Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polyepoxide geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der Firma Shell, Denacol® der Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z.B. Denacol EX-411 (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512 (Polyglycerol-
15 polyglycidylether) und Denacol EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether).

Im Falle der Einkomponentensysteme werden Vernetzungsmittel (B) verwendet, welche bei höheren Temperaturen mit den funktionellen Gruppen (afg) der Bindemittel (A) reagieren, um ein dreidimensionales Netzwerk aufzubauen.
20 Selbstverständlich können solche Vernetzungsmittel (B) in untergeordneten Mengen in den Mehrkomponentensystemen mit verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet „untergeordnete Menge“ einen Anteil, welcher die hauptsächliche Vernetzungsreaktion nicht stört oder gar ganz verhindert.

25 Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) dieser Art sind blockierte Polyisocyanate. Beispiele geeigneter Polyisocyanate zur Herstellung der blockierten Polyisocyanate sind die vorstehend beschriebenen.

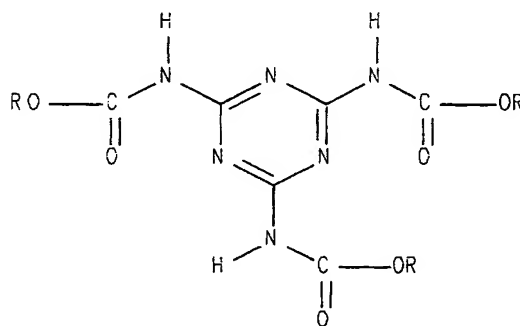
Beispiele für geeignete Blockierungsmittel sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel wie

- 5 i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5- di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- 10 ii) Lactame, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β -Propiolactam;
- iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- 15 iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, 20 Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- 25 v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;

- vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- 5 viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- 10 ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylen-thioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- 15 xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- xii) Imine wie Ethylenimin;
- 20 xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- 25 xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- xvi) substituierte Pyrazole, Imidazole oder Triazole; sowie

Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.

Als Vernetzungsmittel (B) können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (TACT)
5 der allgemeinen Formel



10 eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (B) werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.
15

Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum
20 Auskristallisieren.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, Guanaminharze oder Harnstoffharze. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, und das Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., oder auf das Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., verwiesen. Des weiteren kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylo- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind Siloxane, insbesondere Siloxane mit mindestens einer Trialkoxy- oder Dialkoxysilangruppe.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind Polyanhydride, insbesondere Polysuccinsäureanhydrid.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder Umsetzungsprodukte von Monoisocyanaten mit Estern und Teilestern der

Malonsäure mit mehrwertigen Alkoholen, wie sie in der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden.

Die Menge der Vernetzungsmittel (B) in dem Klarlack kann breit variieren und
5 richtet sich insbesondere zum einen nach der Funktionalität der Vernetzungsmittel
(B) und zum anderen nach der Anzahl der im Bindemittel (A) vorhandenen
vernetzenden funktionellen Gruppen (afg) sowie nach der Vernetzungsdichte, die
man erzielen will. Der Fachmann kann daher die Menge der Vernetzungsmittel (B)
aufgrund seines allgemeinen Fachwissens, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme
10 einfacher orientierender Versuche ermitteln. Vorteilhafterweise ist das
Vernetzungsmittel (B) in dem erfindungsgemäßen Klarlack in einer Menge von 1 bis
60, bevorzugt 2 bis 50, besonders bevorzugt 3 bis 45 und insbesondere 4 bis 40 Gew.-
%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des erfindungsgemäßen Klarlacks,
enthalten. Hierbei empfiehlt es sich des weiteren, im Falle seiner Verwendung die
15 Mengen an Vernetzungsmittel (B) und Bindemittel (A) so zu wählen, daß in dem
Klarlack das Verhältnis von funktionellen Gruppen (bfg) im Vernetzungsmittel (B)
und funktionellen Gruppen (afg) im Bindemittel (A) zwischen 2 : 1 bis 1 : 2,
vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, besonders bevorzugt 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 und
insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1 liegt.

20

Wenn der erfindungsgemäße Klarlack nicht nur thermisch sondern auch mit
aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung,
härtbar sein soll (Dual Cure), enthält er mindestens einen Bestandteil (C), welcher
mit aktinischer Strahlung härtbar ist. Soll der erfindungsgemäße Klarlack jedoch
25 überwiegend (Dual Cure) oder ausschließlich mit aktinischer Strahlung härtbar sein,
enthält er obligatorisch einen Bestandteil (C).

Als Bestandteile (C) kommen grundsätzlich alle mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung, härtbaren oligomeren und polymeren Verbindungen in Betracht, wie sie üblicherweise auf dem Gebiet der UV-härtbaren oder mit Elektronenstrahlung härtbaren Klarlacke verwendet werden.

5

Vorteilhafterweise werden strahlenhärtbare Bindemittel als Bestandteile (C) verwendet. Beispiele geeigneter strahlenhärtbarer Bindemittel (C) sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate, Isocyanatoacrylate und die
10 entsprechenden Methacrylate. Bevorzugt werden Bindemittel (C) eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt aliphatische Urethanacrylate, eingesetzt.

15

Sofern die Bestandteile (C) mit verwendet werden, sind sie in dem Klarlack in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 60, bevorzugt 1,5 bis 50, besonders bevorzugt 2 bis 40 und insbesondere 2,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des erfindungsgemäßen Klarlacks, enthalten.

20

Der erfindungsgemäße Klarlack kann desweiteren mindestens einen Photoinitiator (D) enthalten. Wenn der Klarlack bzw. die hieraus hergestellte Schichten im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzlich mit UV-Strahlung vernetzt werden sollen, ist die Verwendung eines Photoinitiators (D) im allgemeinen
25 notwendig. Sofern er mit verwendet wird, ist er in dem erfindungsgemäßen Klarlack vorzugsweise in Anteilen von 0,01 bis 10, bevorzugt 0,1 bis 8 und insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des erfindungsgemäßen Klarlacks, enthalten.

30 Beispiele geeigneter Photoinitiatoren (D) sind solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-

Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpp Lexikon »Lacke und Druckfarben« Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoiner oder Benzoinether oder Phosphinoxide. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure® MBF der Firma Rahn und Lucirin® TPO der Firma BASF AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden.

Neben den Photoinitiatoren (D) können übliche Sensibilisatoren (D) wie Anthracen in wirksamen Mengen verwendet werden.

Des weiteren kann der Klarlack mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung (E) enthalten. Diese bilden ab 80 bis 120°C Radikale, welche die Vernetzungsreaktion starten. Beispiele für thermolabile radikalische Initiatoren sind organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. C-C-spaltende Initiatoren sind besonders bevorzugt, da bei ihrer thermischen Spaltung keine gasförmigen Zersetzungsprodukte gebildet werden, die zu Störungen in der Lackschicht führen könnten. Sofern sie mit verwendet werden, liegen ihre Mengen im allgemeinen zwischen 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,05 bis 8 und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den erfindungsgemäßen Klarlack.

Darüber hinaus kann der Klarlack mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktivverdünner (F) enthalten.

Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktiverdünner (F) sind verzweigte, cyclische und/oder acyclische C₉-C₁₆-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind, vorzugsweise Dialkyloctandiole, insbesondere die stellungsisomeren Diethyloctandiole.

Weitere Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktiverdünner (F) sind oligomere Polyole, welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind; Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbonen oder 7-Oxanorbonen; Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C₅-Schnitt); Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender oligomerer Polyole weisen eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 400 bis 1.000 und ein massenmittleres Molekulargewicht M_w von 600 bis 1.100 auf.

Weitere Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktiverdünner (F) sind hyperverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrिमethylolpropan, Diglycerin, Ditrिमethyloläthan, Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan, Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder 2,2-Bis-hydroxymethyl-butandiol-(1,4) (Homopentaerythrit). Die Herstellung dieser Reaktivverdünner kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hyperverzweigter und dendrimerer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F.

Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Reaktivverdünner (F) sind Polycarbonatdiole, Polyesterpolyole, Poly(meth)acrylatdiole oder hydroxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte.

Beispiele geeigneter reaktiver Lösemittel, welche als Reaktivverdünner (F) verwendet werden können, sind Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethyl-ether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Trimethylolpropan, 2-Hydroxypropionsäure-ethylester oder 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylenglykol, z.B. Isopropoxypropanol, genannt.

Als Reaktivverdünner (F), welche mit aktinischer Strahlung vernetzt werden können, werden beispielsweise Polysiloxanmakromonomere, (Meth)Acrylsäure und deren sonstigen Ester, Maleinsäure und deren Ester bzw. Halbester, Vinylacetat, Vinylether, Vinylharnstoffe u.ä. eingesetzt. Als Beispiele seien Alkylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandioldi(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerin-tri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Butoxyethylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dimethylacrylamid und Dicyclopentylacrylat, sowie die in der EP-A-0 250 631 beschriebenen, langkettigen linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4.000, bevorzugt von

600 bis 2.500 genannt. Beispielsweise können die Acrylatgruppen auch durch eine Polyoxybutylenstruktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecyl-
diacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit einem Mol eines
Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 C-Atome aufweist. Geeignet sind auch
5 Gemische der genannten Monomeren.

Bevorzugt werden als Reaktivverdünner (F) Mono- und/oder Diacrylate, wie z.B.
Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Laromer® 8887 der
Firma BASF AG und Actilane® 423 der Firma Akros Chemicals Ltd., GB,
10 eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat und
Tripropylenglykoldiacrylat eingesetzt.

Sofern sie mit verwendet werden, werden die Reaktivverdünner (F) in einer Menge
von vorzugsweise 1 bis 70, besonders bevorzugt 2 bis 65 und insbesondere 3 bis 50
15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des erfindungsgemäßen
Klarlacks angewandt.

Der erfindungsgemäße Klarlack kann lackübliche Additive (G) in wirksamen
Mengen enthalten. Wesentlich ist, daß die Additive (G) die Klarheit und Transparenz
20 des erfindungsgemäßen Klarlacks nicht nachteilig beeinflussen oder gar zerstören.
Vorteilhafterweise sind die Additive (G) unter den Verarbeitungs- und
Applikationsbedingungen des erfindungsgemäßen Klarlacks nicht flüchtig.

Beispiele geeigneter Additive (G) sind

25

- UV-Absorber;
- Radikalfänger;

- Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat oder Lithiumdecanoat;
- 5 - Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;
- 10 - Trockenstoffe;
- Hautverhinderungsmittel;
- 15 - Neutralisationsmittel wie Ammoniak oder Dimethylethanolamin;
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;
- 20 - Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane;
- 25 - Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- Verlaufmittel;

- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- transparente Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder
5 Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römp Lexikon »Lacke und
Druckfarben« Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252,
verwiesen;
- Sag control agents wie Harnstoffe, modifizierte Harnstoffe und/oder
10 Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen EP-A-192 304,
DE-A-23 59 923, DE-A-18 05 693, WO 94/22968, DE-C-27 51 761, WO
97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben werden;
- 15 rheologiesteuernde Additive wie die aus den Patentschriften WO 94/22968,
EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte
polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127
offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie
Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und
Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs;
20 Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen
und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol,
Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon,
Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere
und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder
25 Polyacrylate;
- Flammenschutzmittel und/oder
- Biozide.

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive (H) werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

5

Vorzugsweise enthält der Klarlack diese Additive (G) in Mengen bis zu 40, besonders bevorzugt bis zu 30 und insbesondere bis zu 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Beschichtungsstoffs.

- 10 Nicht zuletzt können die erfindungsgemäßen Klarlacke, insbesondere im Falle nichtwässriger Klarlacke, 1 bis 70, vorzugsweise 2 bis 60 und insbesondere 3 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den applikationsfertigen erfindungsgemäßen Klarlack, wassermischbare und nicht wassermischbare organische Lösungsmittel (H) enthalten, wie z.B. aliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe
- 15 wie Toluol oder Methylcylohexan oder Decalin; Alkylester der Essigsäure oder Propionsäure; Alkanole wie Ethanol; Ketone wie Methylisobutylketon; Glykolether; Glykoletherester und/oder Ether wie Tetrahydrofuran. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann auch Kohlendioxid als Lösemittel (H) verwendet werden.

- 20 Der erfindungsgemäße Klarlack kann in unterschiedlichen Formen vorliegen.

So kann er bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile (A) und (B) sowie gegebenenfalls mindestens einem seiner Bestandteile (A; übliche und bekannte Bindemittel), (C), (D), (E), (F) und/oder (G) als flüssiger Klarlack

25 vorliegen, welcher im wesentlichen frei von organischen Lösemitteln und/oder Wasser ist (100%-System).

Indes kann es sich bei dem Klarlack um eine Lösung oder Dispersion der vorstehend beschriebenen Bestandteile in organischen Lösemitteln (H) und/oder Wasser

handeln. Es ist ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Klarlacks, daß hierbei Feststoffgehalte bis zu mehr als 80 Gew.-%, bezogen auf den Klarlack, eingestellt werden können.

- 5 Des weiteren kann der erfindungsgemäße Klarlack bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile ein Pulverlack sein. Zu diesem Zweck kann der Bestandteil (B) mikroverkapselt sein, wenn es sich um ein Polyisocyanat handelt. Dieser Pulverlack kann dann gegebenenfalls in Wasser dispergiert werden, wodurch ein Pulverslurry-Klarlack resultiert.

10

Der erfindungsgemäße Klarlack kann ein Zwei- oder Mehrkomponentensystem sein, bei dem zumindest der Bestandteil (B) getrennt von den übrigen Bestandteilen gelagert und erst kurz vor der Verwendung zu diesen hinzugegeben wird. In diesem Falle kann der erfindungsgemäße Klarlack auch wäßrig sein, wobei der Bestandteil
15 (B) vorzugsweise in einer ein Lösemittel (H) enthaltenden Komponente vorliegt. Diese Variante des erfindungsgemäßen Klarlacks wird vor allem für die Autoreparaturlackierung angewandt

- Des weiteren kann der erfindungsgemäße Klarlack Bestandteil eines sogenannten
20 Mischsystems oder Modulsystems sein, wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE-A-41 10 520, EP-A-0 608 773, EP-A-0 614 951 oder EP-A-0 471 972 beschrieben werden.

- Vorzugsweise liegt der erfindungsgemäße Klarlack als wäßrige Lösung, Dispersion
25 und/oder Emulsion, insbesondere Dispersion, vor, weil hierbei die Isolierung des erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisats (A) entfallen kann.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Klarlacks aus seinen Bestandteilen (A) und (B), sowie gegebenenfalls mindestens einem seiner Bestandteile (A;

übliche und bekannte Bindemittel), (C), (D), (E), (F), (G) und/oder (H) weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver oder Extruder nach den für die Herstellung der jeweiligen Klarlacke
5 geeigneten Verfahren.

Der erfindungsgemäße Klarlack dient der Herstellung der erfindungsgemäßen Klarlackierung KL und Mehrschichtlackierung ML auf grundierten oder ungrundierten Substraten.

10

Als Substrate kommen im Grunde alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von Hitze und gegebenenfalls aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht, das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas,
15 Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien.

Demnach ist der erfindungsgemäße Klarlack im Grunde auch für Anwendungen außerhalb der Automobillackierung geeignet, beispielsweise in der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating. Im Rahmen der
20 industriellen Lackierungen eignet er sich für die Lackierung praktisch aller Teile und Gegenstände für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, Radkappen oder Felgen. Darüber hinaus kommt der erfindungsgemäße Klarlack auch für die Lackierung von Möbeln in
25 Betracht.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt

werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.

Mit dem erfindungsgemäßen Klarlack können insbesondere auch grundierte oder
5 nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe
10 oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch die üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit
15 einer Hydrogrundierung versehen werden.

Die Applikation des erfindungsgemäßen Klarlacks weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen erfolgen.
20 Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-Heißspritzen. Die Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80°C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden,
25 ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Klarlacks und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Klarlack nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem Klarlack selbst, betrieben wird.

- 5 Sofern der erfindungsgemäße Klarlack Bestandteile (C) enthält, die mit aktinischer Strahlung vernetzbar sind, wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 nm oder unter Lichtausschluß durchgeführt. Hierdurch werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des Klarlacks und des Overspray vermieden.

10

Die vorstehend beschriebenen Applikationsmethoden können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung aller Schichten FL und BL sowie gegebenenfalls weiterer Lackschichten der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML angewandt werden.

15

Erfindungsgemäß kann die Klarlackschicht je nach ihrer stofflichen Zusammensetzung thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung ausgehärtet werden.

- Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer
20 von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 30 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel, Wasser oder Kohlendioxid, wenn der Klarlack mit überkritischem Kohlendioxid als Lösemittel (H) appliziert worden ist. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung
25 erhöhter Temperaturen bis 80 °C unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei
5 einer Temperatur von 50 bis 100°C, besonders bevorzugt 80 bis 100°C und insbesondere 90 bis 100°C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 30 min. Werden Substrate verwendet, welche thermisch stark belastbar sind, kann die thermische Vernetzung auch bei Temperaturen oberhalb 100°C durchgeführt werden. Im allgemeinen
10 empfiehlt es sich, hierbei Temperaturen von 160°C, vorzugsweise 140°C und insbesondere 130°C nicht zu überschreiten.

Die thermische Härtung kann bei entsprechender stofflicher Zusammensetzung des Klarlacks durch die Härtung mit aktinischer Strahlung ergänzt werden, wobei UV-
15 Strahlung und/oder Elektronenstrahlen verwendet werden können. Gegebenenfalls kann sie mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen durchgeführt oder ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Lackschicht
20 gewährleistet werden.

Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

25 Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den

Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken wie Automobilkarosserien können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und andere konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten ausgehärtet werden.

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

Werden die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung zusammen angewandt (Dual Cure), können diese Methoden gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für jeden Einzelfall besonders gut geeignet ist, aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

Diese Härtungsmethoden können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung aller Schichten FL und BL sowie gegebenenfalls weiterer Lackschichten der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML angewandt werden.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Klarlackierungen KL weisen eine Schichtdicke von 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 70 und insbesondere 25 bis 60 μm auf.

- 5 Die erfindungsgemäßen Klarlackierungen KL sind die wesentlichen Bestandteile der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in unterschiedlicher Weise hergestellt werden.

10

In einer ersten bevorzugten Variante umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Verfahrensschritte:

- (I) Herstellen einer Basislacksschicht durch Applikation eines Basislacks auf das
15 Substrat,

- (II) Trocknen der Basislacksschicht,

- (III) Herstellen einer Klarlacksschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die
20 Basislacksschicht und

- (IV) gemeinsame Härtung der Basislacksschicht und der Klarlacksschicht, wodurch die farb- und/oder effektgebende Basislackierung BL und die Klarlackierung KL resultieren (Naß-in-naß-Verfahren).

25

Eine zweite bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Verfahrensschritte:

- (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,
- (II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerschicht FL resultiert,
- 5 (III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Basislacks auf die Füllerschicht FL,
- (IV) Trocknen der Basislackschicht,
- 10 (V) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- (VI) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch
- 15 die farb- und/oder effektgebende Basislackierung BL und die Klarlackierung KL resultieren (Naß-in-naß-Verfahren).

Welche der bevorzugten Varianten gewählt wird, richtet sich nach dem Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML. So wird

20 insbesondere die zweite Variante bei der Automobilserienlackierung ganz bevorzugt angewandt.

Wäßrige Beschichtungsstoffe, die der Herstellung von Füllerschichten dienen, enthalten als Bindemittel beispielsweise in Wasser lösliche oder dispergierbare

25 Polyester und/oder Polyurethane. Wäßrige Beschichtungsstoffe diese Art sind aus den Patentschriften DE-A-43 37 961, DE-A-44 38 504, DE-C-41 42 816 oder EP-A-0427 028 bekannt.

Für die Herstellung der farb- und/oder effektgebenden Basislackierungen BL kommen alle üblichen und bekannten Basislacke, insbesondere Wasserbasislacke, in Betracht.

Beispiele geeigneter Basislacke, insbesondere Wasserbasislacke, welche als Bindemittel Acrylatcopolymerisate enthalten, sind aus der Patentschrift DE-A-39 42 804, WO 99/15597 oder DE-A-197 41 554 bekannt.

Beispiele geeigneter Wasserbasislacke auf der Basis von Polyurethanen sind aus den Patentschriften EP-A-0 089 497, EP-A-0 256 540, EP-A-0 260 447, EP-A-0 297 576, WO 96/12747, EP-A-0 523 610, EP-A-0 228 003, EP-A-0 397 806, EP-A-0 574 417, EP-A-0 531 510, EP-A-0 581 211, EP-A-0 708 788, EP-A-0 593 454, DE-A-43 28 092, EP-A-0 299 148, EP-A-0 394 737, EP-A-0 590 484, EP-A-0 234 362, EP-A-0 234 361, EP-A-0 543 817, WO 95/14721, EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 649 865, EP-A-0 536 712, EP-A-0 596 460, EP-A-0 596 461, EP-A-0 584 818, EP-A-0 669 356, EP-A-0 634 431, EP-A-0 678 536, EP-A-0 354 261, EP-A-0 424 705, WO 97/49745, WO 97/49747, EP-A-0 401 565, EP-B-0 730 613 oder WO 95/14721 bekannt.

Demzufolge können die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML einen unterschiedlichen Aufbau aufweisen.

In einer ersten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung ML liegen

- (1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht FL,
- (2) eine farb-und/oder effektgebende Basislackierung BL und
- (3) die erfindungsgemäße Klarlackierung KL

in der angegebenen Reihenfolge übereinander.

In einer zweiten bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung
5 ML liegen

(1) eine farb-und/oder effektgebende Basislackierung BL und

(2) die erfindungsgemäße Klarlackierung KL

10

in der angegebenen Reihenfolge übereinander.

Hierbei kann die Klarlackierung KL noch mit einer hochkratzfesten Beschichtung
wie beispielsweise einem organisch modifizierten Keramikmaterial versehen werden.

15

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Füllerschicht und
Basislacksschicht in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach ihrer Aushärtung
Schichten FL und BL mit der für ihre Funktionen notwendigen und vorteilhaften
Schichtdicken resultieren. Im Falle der Füllerschicht FL liegt diese Schichtdicke bei
20 10 bis 150, vorzugsweise 15 bis 120, besonders bevorzugt 20 bis 100, und
insbesondere 25 bis 90 μm und im Falle der Basislackierung BL bei von 5 bis 50,
vorzugsweise 10 bis 40, besonders bevorzugt 12 bis 30 und insbesondere 15 bis 25
 μm .

25 Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML weisen aufgrund der besonders
vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Klarlackierungen KL ein
hervorragendes Eigenschaftsprofil auf, das hinsichtlich der Mechanik, Optik,
Korrosionsbeständigkeit, Härte und Haftung sehr gut ausgewogen ist. So weisen die
erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen ML die vom Markt geforderte hohe

optische Qualität und Zwischenschichthaftung auf und werfen keine Probleme wie mangelnde Schwitzwasserbeständigkeit, Rißbildung (mudcracking) in den Basislackierungen BL oder Verlaufsstörungen oder Oberflächenstrukturen in den Klarlackierungen KL mehr auf. Insbesondere weist die erfindungsgemäße
5 Mehrschichtlackierung ML einen hervorragenden D.O.I. (depth of image) und eine hervorragende Oberflächenglätte auf.

Nicht zuletzt erweist es sich aber als ganz besonderer Vorteil, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Klarlacks und des erfindungsgemäßen Verfahrens in einfacher
10 Weise eine Mehrschichtlackierung ML realisiert werden kann, welche ausschließlich auf wäßrigen Lacken und gegebenenfalls pulverförmigen Basislacken basiert.

Beispiele

15 Herstellbeispiel 1

Die Herstellung einer Dispersion eines Copolymerisats (A)

In einem Stahlreaktor, wie er üblicherweise für die Herstellung von Dispersionen
20 verwendet wird, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler und 3 Zulaufgefäßen, wurden 52,563 Gewichtsteile VE-Wasser vorgelegt und auf 90 °C erhitzt. In dem ersten Zulaufgefäß wurden 10,182 Gewichtsteile Acrylsäure, 18,345 Gewichtsteile Methylmethacrylat und 1,493 Gewichtsteile Diphenylethylen vorgelegt. In dem zweiten Zulaufgefäß wurden 9,914 Gewichtsteile 25 prozentige Ammoniaklösung vorgelegt. In dem dritten Zulaufgefäß wurden 5,25 Gewichtsteile VE-Wasser und 2,253 Gewichtsteilen Ammoniumperoxodisulfat vorgelegt. Unter intensivem Rühren der Vorlage im Stahlreaktor wurden die drei Zuläufe gleichzeitig gestartet. Der erste und zweite Zulauf wurden innerhalb einer Stunde zudosiert. Der dritte Zulauf wurde innerhalb 1,25 Stunden zudosiert. Das resultierende

Reaktionsgemisch wurde während vier Stunden bei 90 °C gehalten und anschließend auf unter 40 °C abgekühlt und durch einen 100 µm-GAF-Beutel abfiltriert. Die resultierende Dispersion wies einen Festkörpergehalt von 32 bis 34 Gew.-% (1 Stunde, 130 °C) und einen Gehalt an freien Monomeren von weniger als 0,2 Gew.-%
5 (bestimmt durch Gaschromatographie) auf.

Die Dispersion (A) wurde für die Herstellung eines Blockmischpolymerisats (A) verwendet.

10 Herstellbeispiel 2

Die Herstellung einer Dispersion eines Blockmischpolymerisats (A)

In einem Stahlreaktor, wie er üblicherweise für die Herstellung von Dispersionen
15 verwendet wird, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler und einem Zulaufgefäß, wurden 51,617 Gewichtsteile VE-Wasser und 9,907 Gewichtsteile der Dispersion gemäß Herstellbeispiel 1 vorgelegt und unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Hiernach wurde aus dem Zulaufgefäß innerhalb sechs Stunden eine Mischung aus 9,856 Gewichtsteile n-Butylmethacrylat, 7,884 Gewichtsteile Styrol, 12,661
20 Gewichtsteile Hydroxyethylmethacrylat und 8,885 Gewichtsteile Ethylhexylmethacrylat hinzudosiert. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während zwei Stunden bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde die resultierende Dispersion unter 40 °C abgekühlt und durch einen 50 µm-GAF-Beutel abfiltriert. Die Dispersion (A) wies einen Festkörpergehalt von 41 bis 42 Gew.-% (1 Stunde, 130 °C)
25 und einem Gehalt an freien Monomeren von weniger als 0,2 Gew.-% (bestimmt durch Gaschromatographie) auf.

Beispiel 1

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Klarlacks

Der erfindungsgemäße Klarlack wurde aus 100 Gewichtsteilen der Dispersion (A) gemäß dem Herstellbeispiel 2, 5 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Vernetzungsmittels auf der Basis von Tris(alkoxycarbonylamino)triazinen (Cylink® 2000; CYTEC) und 0,4 Gewichtsteilen Agitan® 281 hergestellt. Die niedrigviskose Mischung wurde mit einem Ultraturrax homogenisiert. Hiernach lag die Viskosität bei 128 mPas bei einer Scherrate von 1.00 s^{-1} und 23 °C.

10 Beispiel 2

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Klarlackierung KL

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Klarlackierung KL wurden übliche und bekannte Prüftafeln aus Stahl verwendet, welche mit einer Elektrotauchlackierung, hergestellt aus einem handelsüblichen Elektrotauchlack, und mit einer Füllerschicht, hergestellt aus einem handelsüblichen Füller, lackiert waren.

Der erfindungsgemäße Klarlack des Beispiels 1 wurde mit Hilfe einer pneumatischen Spritzpistole auf die Füllerschicht der Prüftafeln appliziert. Die resultierende Klarlackschicht wurde während 30 Minuten bei 140°C eingebrannt.

Es resultierten klare glatte Klarlackierungen KL einer Schichtdicke von 40 µm, die frei waren von Oberflächenstörungen und Stippen. Sie waren vollständig vernetzt und konnten auch nicht durch mehr als 100 MEK-Doppelhübe beschädigt oder gar entfernt werden. Die Klarlackierungen KL überstanden die 240stündige künstliche Bewitterung unter UV-Licht nach dem Sun-Test (durchgeführt mit dem Gerät „SUN-Test“ der Firma Heraeus mit einem Strahler NXE 1500 B) ohne Beschädigung.

Klarlack und seine Verwendung zur Herstellung von Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen

Patentansprüche

5

1. Verwendung eines Copolymerisats (A), herstellbar durch radikalische Polymerisation von

- a) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer und

10

- b) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (a) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer der allgemeinen Formel I

15



20

worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

25

in einem wäßrigen Medium, in einem Klarlack, der der Herstellung von Klarlackierungen KL und farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen ML dient.

2. Klarlack, enthaltend

A) als Bindemittel oder eines der Bindemittel mindestens ein
5 Copolymerisat, das durch radikalische Polymerisation von

a) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer und

b) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (a)
10 verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer der
allgemeinen Formel I



15 worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig
voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder
unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-,
Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl- Arylalkyl-
oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß
20 mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für
substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder
Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder
unsubstituierte Arylreste, stehen;

25 in einem wäßrigen Medium herstellbar ist;

und

- B) mindestens ein Vernetzungsmittel mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (bfg), welche mit komplementären funktionellen Gruppen (afg) im Bestandteil (A) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können.

5

3. Die Verwendung nach Anspruch 1 und der Klarlack nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat (A) erhältlich ist, indem man

10

- (i) mindestens ein Monomer (a) und mindestens ein Monomer (b) in einem wäßrigen Medium radikalisch polymerisiert, wonach man

- (ii) das resultierende Umsetzungsprodukt mit mindestens einem weiteren Monomer (a) unter radikalischen Bedingungen umsetzt.

15

4. Die Verwendung nach Anspruch 1 oder 3 und der Klarlack nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Arylresten R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 der Verbindung (B) um Phenyl- oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste, handelt.

20

5. Die Verwendung nach einem der Ansprüche 1, 3 oder 4 und der Klarlack nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten in den Resten R^1 , R^2 , R^3 und/oder R^4 der Verbindung (b) elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste, insbesondere Halogenatome, Nitril-, Nitro-, partiell oder vollständig halogenierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste; Aryloxy-, Alkylloxy- und Cycloalkylloxyreste; Arylthio-, Alkylthio- und

25

Cycloalkylthioester; Hydroxylgruppen und/oder primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen sind.

6. Die Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 5 und der Klarlack
5 nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als
Monomere (a)
- a1) im wesentlichen säuregruppenfreie (Meth)Acrylsäureester;
 - 10 a2) Monomere, welche mindestens eine Hydroxylgruppe, Aminogruppe,
Alkoxymethylaminogruppe oder Iminogruppe pro Molekül tragen und
im wesentlichen säuregruppenfrei sind;
 - 15 a3) Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe, die in die ent-
sprechende Säureanionengruppe überführbar ist, pro Molekül tragen;
 - a4) Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5
bis 18 Kohlenstoffatome im Molekül;
 - 20 a5) Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem
Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure
mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül;
 - a6) cyclische und/oder acyclische Olefine;
 - 25 a7) (Meth)Acrylsäureamide;
 - a8) Epoxidgruppen enthaltende Monomere;

- a9) vinylaromatische Kohlenwasserstoffe;
- a10) Nitrile;
- 5 a11) Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylidendihalogenide, N-Vinylpyrrolidon, Vinylether und/oder Vinylester;
- a12) Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester;
- 10 a13) Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen; und/oder
- 15 a14) Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)Acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder cycloalkylestern
- 20 der (Meth)Acrylsäure (Monomere a2);

verwendet werden.

7. Die Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 6 und der Klarlack
- 25 nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Klarlack noch mindestens einen der nachfolgenden Bestandteile enthält:
- A) mindestens ein von dem Copolymerisat (A) verschiedenes Bindemittel mit mindestens einer funktionellen Gruppe (afg), welche mit

komplementären funktionellen Gruppen (bfg) im Vernetzungsmittel
(B) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen kann;

- 5 C) mindestens einen Bestandteil, welcher mit aktinischer Strahlung vernetztbar ist,
- D) mindestens einen Photoinitiator,
- 10 E) mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung,
- F) mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktivverdünner;
- 15 G) mindestens ein Lackadditiv und/oder
- H) mindestens ein organisches Lösemittel
- enthält.
- 20 8. Klarlackierung KL auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat, herstellbar aus einem Klarlack gemäß einem der Ansprüche 2 bis 7
9. Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung ML auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat
- 25 durch
- (I) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Basislacks auf das Substrat,

- (II) Trocknen der Basislackschicht,
- (III) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Klarlackschicht und
- 5 (IV) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung BL und die Klarlackierung KL resultieren,
- 10 oder
- (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,
- 15 (II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerschicht FL resultiert,
- (III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Basislacks auf die Füllerschicht FL,
- 20 (IV) Trocknen der Basislackschicht,
- (V) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks auf die Basislackschicht und
- 25 (VI) gemeinsame Härtung der Klarlackschicht und der Klarlackschicht, wodurch die Klarlackierung BL und die Klarlackierung KL resultieren,
- dadurch gekennzeichnet, daß als Klarlack der Klarlack gemäß einem der Ansprüche 2 bis 7 verwendet wird.

10. Farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung ML für ein grundiertes
oder ungrundierte Substrat, enthaltend in der angegebenen Reihenfolge
übereinanderliegend
- 5
- (1) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung BL und
- (2) eine Klarlackierung KL
- 10 oder
- (1) eine mechanische Energie absorbierende Füllerschicht FL,
- (2) eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung BL und
- 15 (3) eine Klarlackierung KL,
- dadurch gekennzeichnet, daß die Klarlackierung KL mit dem Klarlack gemäß
einem der Ansprüche 2 bis 7 hergestellt wird.
- 20
11. Verwendung der Klarlackierung KL gemäß Anspruch 8, der
Mehrschichtlackierung ML gemäß Anspruch 10 oder des Verfahrens gemäß
Anspruch 9 für die Automobilerst- und -reparaturlackierung, die industrielle
Lackierung, inclusive Coil Coating und Container Coating, die
25 Kunststofflackierung und die Möbellackierung.
12. Grundierte oder ungrundierte Substrate, enthaltend mindestens eine
Mehrschichtlackierung ML gemäß Anspruch 10, mindestens eine nach dem

Verfahren gemäß Anspruch 9 hergestellte Mehrschichtlackierung ML und/oder mindestens eine Klarlackierungen KL gemäß Anspruch 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 00/06107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D157/04 B05D7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D B05D A55X

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE 198 60 011 A (BASF AG ;BASF COATINGS AG (DE)) 29 June 2000 (2000-06-29) claim 1	1
E	DE 199 09 752 A (BASF AG ;BASF COATINGS AG (DE)) 7 September 2000 (2000-09-07) examples	1
P,X	AN 1999-502399: PLASDOC - CENTRAL PATENTS INDEX - BASIC ABSTRACTS JOURNAL, SECTION A., vol. 1999, XP002148969 DERWENT PUBLICATIONS LTD. LONDON., GB Beispiel & JP 11 217409 A (NIPPON GOSEI GOMU KK) 10 August 1999 (1999-08-10)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 2000

Date of mailing of the international search report

20/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06107

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19860011 A	29-06-2000	WO 0039169 A	06-07-2000
DE 19909752 A	07-09-2000	WO 0039169 A	06-07-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06107

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D157/04 B05D7/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D B05D A55X

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DE 198 60 011 A (BASF AG ; BASF COATINGS AG (DE)) 29. Juni 2000 (2000-06-29) Anspruch 1	1
E	DE 199 09 752 A (BASF AG ; BASF COATINGS AG (DE)) 7. September 2000 (2000-09-07) Beispiele	1
P, X	AN 1999-502399: PLASDOC - CENTRAL PATENTS INDEX - BASIC ABSTRACTS JOURNAL, SECTION A., Bd. 1999, XP002148969 DERWENT PUBLICATIONS LTD. LONDON., GB Beispiel & JP 11 217409 A (NIPPON GOSEI GOMU KK) 10. August 1999 (1999-08-10)	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. onales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06107

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19860011 A	29-06-2000	WO 0039169 A	06-07-2000
DE 19909752 A	07-09-2000	WO 0039169 A	06-07-2000